

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年1月27日 (27.01.2005)

PCT

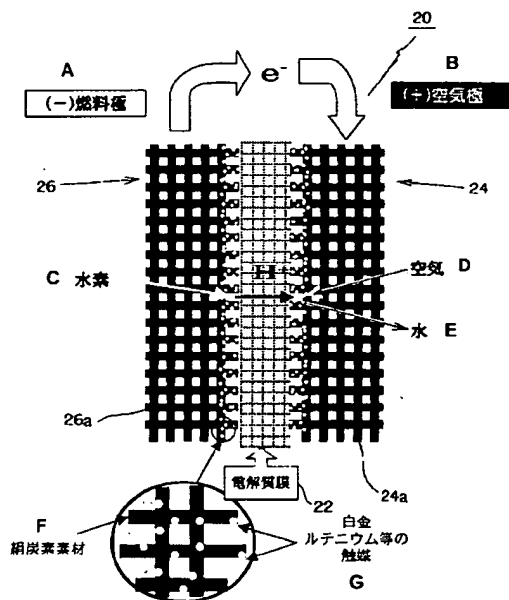
(10) 国際公開番号
WO 2005/008815 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/96, (72) 発明者; および
4/86, 4/88, 4/92, 8/02, 8/10 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋爪 仁
(HASHIZUME, Hitoshi) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010139 県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株
(22) 国際出願日: 2004年7月15日 (15.07.2004) 式会社内 Nagano (JP). 清水 誠 (SHIMIZU, Makoto)
(25) 国際出願の言語: 日本語 [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大字上丸子
(26) 国際公開の言語: 日本語 1078 シナノケンシ株式会社内 Nagano (JP). 八
幡 富男 (YAWATA, Tomio) [JP/JP]; 〒3860498 長野県
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 綿貫隆夫 (WATANUKI, Takao); 〒3800935 長
特願2003-276381 2003年7月18日 (18.07.2003) JP 野県長野市中御所 3-12-9 クリエイセンター
特願2003-318608 2003年9月10日 (10.09.2003) JP ビル Nagano (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シナ
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
ノケンシ株式会社 (SHINANO KENSHI KABUSHIKI 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
KAISHA) [JP/JP]; 〒3860498 長野県小県郡丸子町大 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
字上丸子 1078 Nagano (JP). DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL, ELECTRODE MATERIAL FOR FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法



A...(-) FUEL ELECTRODE
B...(+) AIR ELECTRODE
C...HYDROGEN
D...AIR
E...WATER
22...ELECTROLYTE MEMBRANE
F...CARBONIZED SILK MATERIAL
G...CATALYST SUCH AS PLATINUM OR RUTHENIUM

(57) Abstract: A fuel cell with excellent cell characteristics is disclosed which enables to reduce production cost. A fuel cell comprises a cell (20) wherein a cathode layer (24) is formed on one side of an electrolyte membrane (22) and an anode layer (26) is formed on the other side of the electrolyte membrane (22), and generates electromotive force through oxidation-reduction reaction between a fuel such as methane and an oxidant such as oxygen supplied thereto, which reaction occurs via the electrolyte membrane (22). Such a fuel cell is characterized in that at least one of the cathode layer (24) and the anode layer (26) contains an electrode material (24a, 26a) which is composed of a carbonized silk body obtained by burning a silk material and a catalyst metal supported by the carbonized silk body.

(57) 要約: コストの低減化が図れ、また電池特性に優れる燃料電池を提供する。 電解質膜 22 の一方の面にカソード層 24 が形成され、他方の面にアノード層 26 が形成されたセル 20 を有し、供給されるメタン等の燃料と酸素等の酸化剤との間で、電解質膜 22 を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、カソード層 24 とアノード層 26 の少なくとも一方が、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体に触媒金属が担持された電極材 24a、26a を含むことを特徴とする。



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 図7は、従来の燃料電池におけるセル10の構造の一例を示す。

12は電解質膜である。この電解質膜12の一方の面にカソード層14が形成され、他方の面にアノード層(燃料極)16が形成されてセル10構造が構成される。カソード層14とアノード層16には図示しない電極板が取り付けられ、この両電極板にリード線(図示せず)が取り付けられる。

このセル10に、燃料と、酸素または酸素含有ガス(酸化剤)とが供給され、電解質膜12を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じるのである。

カソード層14およびアノード層16には、電極反応を促進する触媒金属を担持させた電極材14a、16aがそれぞれ設けられている。この電極材に電極板が取り付けられて電極に形成される。

電極材には種々のものが検討されているが、燃料やガスの拡散層となるカーボクロス(あるいはカーボンペーパー)14b、16bに触媒層14c、16cがそれぞれ形成されて成る。

触媒層14c、16cは、カーボン粉末に白金やルテニウムの触媒金属を担持し、この触媒金属を担持したカーボン粉末をナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストをカーボクロス14b、16bに塗布し、次いで加温して溶媒を揮散させることによって形成される(特許文献1)。

特許文献1:特開平6-20710号

発明の開示

[0003] 上記のように、カーボクロス(あるいはカーボンペーパー)14b、16bに、触媒金属を担持したカーボン粉末を塗布して触媒層14c、16cを形成する構成においては、良好な通気が図れず、良好な触媒利用が困難となる。結果的に多量のカーボン粉

末、ひいては多量の触媒金属を必要とし、きわめてコストが高くなるという課題がある。

炭素繊維から作られるカーボンペーパーは柔軟性に欠ける。

カーボクロスは柔軟性があり折れにくい、燃料の浸透性、触媒の担持性等を最適にすることはコスト高になり、実用性に欠けるという課題があった。

また、メタノールを燃料とした燃料電池の場合、電極反応においてメタノールが十分に酸化されず、燃料極側でホルムアルデヒドが発生する。さらにホルムアルデヒドとメタノールが反応してギ酸メチルが生成される。いずれも発生する量は僅かだが、鼻や肺を刺激し、有害である。

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、コストの低減化が図れ、また電池特性に優れる燃料電池、燃料電池用電極材およびその製造方法を提供するにある。

本発明に係る燃料電池は、電解質膜の一方の面にカソード層が形成され、他方の面にアノード層が形成されたセルを有し、供給されるメタン等の燃料と酸素等の酸化剤との間で、前記電解質膜を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、前記カソード層とアノード層の少なくとも一方に、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体を含むことを特徴とする。

また、前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする。

あるいは、前記絹焼成体に、触媒金属が担持された炭素材を含む触媒層が形成されていることを特徴とする。

前記触媒金属は、白金もしくは白金ルテニウムであると好適である。

前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすようにすると好適である。

この絹焼成体は柔軟性を有し、電極の形状に合わせて変形できる。また、布状(織布、編地、不織布を含む)のものを焼成することによって、空間的に立体構造をなし、隙間を有することから、燃料、ガスの浸透性に優れ、触媒金属の担持性にも優れる。

また、前記絹焼成体に有害物質分解剤が担持されていることを特徴とする。

前記有害物質分解剤は金属フタロシアニン誘導体が好適である。

このように、有害物質分解剤が、燃料やガスの浸透性に優れる絹焼成体に担持されているから、発生した有害物質を効率良く分解し、燃料電池外部に排出させない。

本発明に係る燃料電池用電極材は、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体からなることを特徴とする。

また、前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする。

あるいは、前記絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする。

前記触媒金属が、白金もしくは白金ルテニウムであると好適である。

また、前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすことを特徴とする。

前記絹焼成体が、絹素材が1000～3000℃の高温で焼成されたものであることを特徴とする。

前記絹焼成体が賦活処理されて表面に多数の微細ホールが形成されていると好適である。

本発明に係る燃料電池用電極材の製造方法は、不活性ガス雰囲気中で、絹素材を複数段の焼成工程で焼成し、炭化する絹焼成体からなる燃料電池用電極材の製造方法であって、前記絹焼成体の製造における前記各段の焼成工程において、各焼成温度まで、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、該焼成温度で数時間保持して焼成し、焼成後常温まで冷却し、次段の焼成工程では前段の焼成工程よりも高い焼成温度で焼成することを特徴とする。

最終段の焼成温度を1000～3000℃の温度範囲内の温度で行うと好適である。

また、絹焼成体に触媒金属を担持する工程を含むことを特徴とする。

また、単糸等よりなる布状をなす絹素材を焼成することを特徴とする。

二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理するようにすると好適である。

発明の効果

[0004] 本発明によれば、絹焼成体は、繊維が寄り集まった単糸あるいは撚糸同士の間、あるいは不織布の繊維間には適宜な隙間があることから、燃料やガスの浸透性、拡散性に優れるので、発電効率が向上する。また、絹焼成体に担持された触媒、あるいは

絹焼成体に形成された触媒層と燃料やガスの接触効率がよくなり、触媒機能が好適に発揮され、安定した起電力が生起される。

このように、ガスと触媒金属との接触効率が良好となるから、触媒金属量をそれだけ減じることができ、コスト低減が図れる。

また、絹焼成体が高温でも劣化しにくいので、燃料電池の寿命が長くなる。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]燃料電池のセル構造を示す模式的な説明図である。

[図2]粗粒シルクを2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図3]粗粒シルクを700℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図4]粗粒シルクを1000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図5]粗粒シルクを1400℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

[図6]絹素材を2000℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。

[図7]従来の燃料電池のセル構造を示す模式的な説明図である。

[図8]絹焼成体を拡散層とした、実施例3のMEAの出力特性(I-V特性)を示すグラフである。

[図9]絹焼成体を拡散層とした、実施例3のMEAの出力特性(I-W特性)を示すグラフである。

[図10]カーボンペーパーを拡散層とした、比較例のMEAの出力特性(I-V特性)を示すグラフである。

[図11]カーボンペーパーを拡散層とした、比較例のMEAの出力特性(I-W特性)を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0006] 図1は、本発明に係る燃料電池におけるセル20構造の一例を示す説明図である。

22は電解質膜である。この電解質膜22の一方の面にカソード層24が形成され、他

方の面にアノード層(燃料極)26が形成されてセル20構造が構成される。カソード層24とアノード層26には図示しない電極板が取り付けられ、この両電極板にリード線(図示せず)が取り付けられる。

このセル20に、燃料と、酸素または酸素含有ガス(酸化剤)とが供給され、電解質膜22を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じるのである。

なお、燃料電池自体の種類は特に限定されるものではない。

カソード層24およびアノード層26には、電極反応を促進する触媒金属を担持させた電極材24a、26aがそれぞれ設けられている。この電極材に電極板が取り付けられて電極に形成される。

本発明では、この電極材24a、26aに特徴がある。

以下、この電極材24a、26aをその製造方法と共に説明する。

電極材24a、26aは、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体に触媒金属が担持されたものである。

触媒金属は、白金、白金合金、白金ルテニウム、金、パラジウムなどが好適である。

ここで絹素材とは、家蚕あるいは野蚕からなる織物、編物、粉体、綿、糸等の総称である。これらを単独もしくは併用して焼成する。

絹素材の焼成温度は1000〜3000℃の高温で行うようにする。

また焼成雰囲気は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中で行い、絹素材が燃焼して灰化してしまうのを防止する。

焼成条件は、急激な焼成を避け、複数段に分けて焼成を行うようにする。

例えば、不活性ガス雰囲気中で、第1次焼成温度(例えば500℃)までは、毎時10℃以下、好ましくは毎時50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する。次いで、一旦常温にまで冷却した後、第2次焼成温度(例えば700℃)まで、やはり毎時100℃以下、好ましくは50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成するのである。次いで冷却する。同様にして、第3次焼成(例えば最終焼成の2000℃)を行って絹焼成体を得る。なお、焼成条件は上記に限定されるものではなく、絹素材の種類、求める絹焼成体の機能等により適宜変更することができる。

上記のように、焼成を複数段に分けて行うこと、また緩やかな昇温速度で昇温して焼成することによって、十数種類のアミノ酸が、非晶性構造と結晶性構造とが入り組んだタンパク高次構造の急激な分解が避けられ、黒色の艶のある柔軟な(フレキシブル性のある)絹焼成体を得られる。

図2は粗粒シルクを2000℃(最終段の焼成温度)の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。2681 cm^{-1} 、1570 cm^{-1} 、1335 cm^{-1} のところにピークが見られることからグラファイト化していることが理解される。

図3、図4、図5は、粗粒シルクをそれぞれ700℃、1000℃、1400℃で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。1400℃の焼成温度になると、ピーク値は低いものの、上記3箇所でのピークが見られる。

1000℃未満の焼成温度の場合には、上記のピークが見られないことから、グラファイト化はほとんど起こっておらず、良好な導電性は期待できない。

したがって、電極材として用いる本発明では、絹素材を1000～3000℃(最終段の焼成温度)の高温で焼成するようにする。

上記のようにして、1400℃、2000℃で絹素材(織布)を焼成して得た絹焼成体の比抵抗を測定(単糸をほぐしたフィラメントで測定)したところ、いずれも、約 $1 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})$ であり、グラファイト($4 \sim 7 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$)には及ばないものの、炭素(4×10^{-5})より良好な比抵抗となり、良好な電気導性を有していることがわかる。

本発明に係る電極材の第1の実施の形態では、上記のようにして得られた絹焼成体にさらに触媒金属を担持させる。

触媒金属としては、前記のように、白金、白金合金、白金ルテニウム、金、パラジウムなどが好適である。

この触媒金属の担持方法は通常の工程で行える。

たとえば、白金の場合には、絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水中に浸漬して前処理、乾燥をした後、絹焼成体に塩化白金酸溶液を塗布、あるいは絹焼成体を該溶液中に浸漬して絹焼成体に白金を担持させるようにする。

また、これら触媒を担持する前に、絹焼成体表面を賦活処理し、表面に凹凸を形成して、表面積を増大させるようにすると好適である。

なお、賦活処理は、例えば高温の水蒸気に上記絹焼成体を晒すことによって、絹焼成体表面に微小なホール(直径0.1nm〜数十nm)を多数形成するなどして行える。

上記のようにして、絹焼成体に触媒金属が担持されたものをそのまま電極材24a、26aとして用いることができる。

絹素材は、その糸(単糸)の太さ、撚り方、編み方、織り方、不織布の密度を調整して、布の厚さや密度等を自由自在に変更できるので、これら布の厚さや密度を調整することによって、得られる絹焼成体の通気性(燃料やガスの浸透性)を自在に調整できる。

そして、触媒金属は、得られた絹焼成体の、図6に示す1本1本の繊維の表面に担持され、またこれら繊維が寄り集まった単糸あるいは撚糸同士の間、あるいは不織布の繊維間には適宜な隙間があることから、触媒金属に対する燃料や空気の接触効率がよくなり、触媒機能が好適に発揮され、安定した起電力が生起される。

このように、ガスと触媒金属との接触効率が良好となるから、触媒金属量をそれだけ減じることができ、コスト低減が図れる。

なお、図1では、作図上、電極材24a、26aの一部にのみ触媒金属が担持されているように記載されているが、絹焼成体を構成する全部の単糸、および繊維の表面にほぼ均一に触媒金属が担持されているのである。

また、絹焼成体は、柔軟でフレキシブル性に富み、どのような形状にでも変形できるので、取扱いが容易である。

また、絹焼成体は、高温でも劣化せず、したがって、燃料電池の寿命を長くできる。

次に本発明に係る電極材の第2の実施の形態では、上記のように絹素材を焼成して得られた絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする。

この触媒層は、従来と同じように、カーボン粉末に白金や白金ルテニウムの触媒金属を担持し、この触媒金属を担持したカーボン粉末をナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストをシート状をなす絹焼成体の表面(片面)に塗布し、次いで加温して溶媒を揮散させることによって形成するのである。

あるいは、カーボン粉末でなく、例えばVGCF(登録商標)等のカーボンナノファイバーに白金や白金ルテニウムの触媒金属を担持し、この触媒金属を担持したカーボンナノファイバーをナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストをシート状をなす絹焼成体の表面(片面)に塗布し、次いで加温して溶媒を揮散させることによって触媒層を形成するようにしてもよい。

本実施の形態では、この触媒層を絹焼成体の上に形成するのである。布状の絹素材を焼成した絹焼成体は、前記のように、繊維が寄り集まった単糸あるいは撚糸同士の間、あるいは不織布の繊維間には適宜な隙間があることから、燃料やガスの浸透性、拡散性に優れるので、発電効率が向上する。また、絹焼成体に形成された触媒層と燃料やガスの接触効率がよくなり、触媒機能が好適に発揮され、安定した起電力が生起されるのである。

次に本発明に係る電極材の第3の実施の形態では、上記絹焼成体に金属フタロシアニン誘導体等の有害物質分解剤を担持させたものを用いる。

この場合に、上記第1の実施の形態のように、絹焼成体に触媒金属を担持させると共に、さらに有害物質分解剤も担持させたものを用いてもよいし、第2の実施の形態のように、触媒層は別途形成し、絹焼成体に単に有害物質分解剤を担持したものを用いてもよい。

絹焼成体に金属フタロシアニン誘導体を担持させるには、たとえば、絹焼成体に金属フタロシアニン溶液を噴霧するとか、絹焼成体を金属フタロシアニン溶液に浸漬するなどして、絹焼成体表面に金属フタロシアニンを担持させるのである。

なお、絹焼成体表面を賦活処理し、表面に凹凸を形成して表面積を増大させ、金属フタロシアニンを担持させるようにすると好適である。このように表面積を増大させることにより、有害物質の吸着、分解機能をより発揮させることができる。

金属フタロシアニン誘導体は、常温で触媒作用を発揮し、燃料電池の燃料極側で発生したホルムアルデヒドやギ酸メチルなどの有害物質を吸着し、分解する。このように、燃料電池内で発生した有害物質が燃料電池内で分解されてしまい、外部にはほとんど排出されなくなるので、好適である。

金属フタロシアニン誘導体としては、Fe(III)-オクタカルボキシフタロシアニン(oaPc

)、Fe(III)－テトラカルボキシフタロシアニン(taPc)などを用いることができる。

また、上記、絹焼成体の賦活処理は、たとえば、絹焼成体を850℃の水蒸気に晒して行うことができる。これにより、絹焼成体の表面に多数の微小ホール(直径0.1nm－数十nm程度)を形成でき、表面積を約1000倍にも増大させることができる。

実施例 1

[0007] 絹素材を、窒素ガス雰囲気中で、第1次焼成温度(450℃)まで、毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で5時間保持して1次焼成した。次いで、一旦常温にまで冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第2次焼成温度(1000℃)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で5時間保持して2次焼成した。冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第3次焼成温度(2000℃、最終焼成)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第3次焼成温度で5時間保持して3次焼成した。冷却して図6に示す絹焼成体を得た。

この絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水に浸漬して前処理をして後、上記のように、絹焼成体に、塩化白金酸溶液を塗布、噴霧し、あるいは絹焼成体をこれら容器に浸漬し、乾燥して、白金を担持した燃料電池用電極材を得た。

さらに、この電極材に、金属フタロシアニン溶液を噴霧し、あるいは、この電極材を金属フタロシアニン溶液に浸漬し、次いで乾燥することによって、燃料電池用電極材を得た。

実施例 2

[0008] 絹素材を、窒素ガス雰囲気中で、第1次焼成温度(450℃)まで、毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で5時間保持して1次焼成した。次いで、一旦常温にまで冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第2次焼成温度(1000℃)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で5時間保持して2次焼成した。冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第3次焼成温度(2000℃、最終焼成)まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第3次焼成温度で5時間保持して3次焼成した。冷却して図6に示す絹焼成体を得た。

この絹焼成体を850℃の水蒸気に晒して賦活処理をした後、金属フタロシアニン溶液を噴霧し、あるいは、この絹焼成体を金属フタロシアニン溶液に浸漬し、次いで乾

燥することによって、燃料電池用電極材を得た。

実施例 3

[0009] 絹素材を、上記実施例と同様にして、窒素ガス雰囲気中で、最終的に1400℃の焼成温度で熱処理し、室温まで冷却し、絹焼成体を得る。白金やルテニウムの触媒金属を担持したカーボン粉末をナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストを絹焼成体に塗布し、次いで加温して溶媒を揮発させることで絹焼成体上に触媒層を形成した。この触媒層を形成した絹焼成体を拡散層とし、間にナフィオンの電解質膜を挟み込み、ホットプレスすることにより、燃料電池の構成単位であるMEA(膜電極接合体)を形成した。このMEAの出力特性を測定した結果を図8、図9に示す。図8はI-V特性、図9はI-W特性を示す。

電極の触媒担持量を表1に示す。

(表1)

触媒担持量	
アノード	Pt 0.528mg/cm ² 、Ru 0.409mg/cm ²
カソード	Pt 1.16mg/cm ²

また、最大出力密度等を表2に示す。

(表2)

時間	最大出力密度 (mW/cm ²)	電流密度 (mA/cm ²)	電圧 (V)
0 h	8.199	36.7	0.2235
1 h	24.14	104.3	0.2315
3 h	25.36	114.7	0.221

比較例

[0010] 一方、白金やルテニウムの触媒金属を担持したカーボン粉末をナフィオン溶液等の溶媒に混合してペースト状に形成し、このペーストをカーボンペーパーに塗布し、次いで加温して溶媒を揮発させることでカーボンペーパー上に触媒層を形成した。こ

の触媒層を形成したカーボンペーパーを拡散層とし、間にナフィオンの電解質膜を挟み込み、ホットプレスすることにより、燃料電池の構成単位であるMEA(膜電極接合体)を形成した(比較例)。このMEAの出力特性を測定した結果を図10、図11に示す。図10はI-V特性、図11はI-W特性を示す。

電極の触媒担持量を表3に示す。

(表3)

触媒担持量	
アノード	Pt 1.0mg/cm ² 、Ru 0.5mg/cm ²
カソード	Pt 1.0mg/cm ²

特に図9、図11から明らかなように、実施例3のは、MEA形成後0時間では、まだMEAのなじみが浅く、出力特性が出ていないが、1時間後、3時間後では、カーボンペーパーを拡散層とした比較例のものと比べて、出力特性(最大電力密度等)が各段に優れていることがわかる。

請求の範囲

- [1] 電解質膜の一方の面にカソード層が形成され、他方の面にアノード層が形成されたセルを有し、供給されるメタン等の燃料と酸素等の酸化剤との間で、前記電解質膜を介して酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、
前記カソード層とアノード層の少なくとも一方に、絹素材を焼成して炭化した絹焼成体を含むことを特徴とする燃料電池。
- [2] 前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [3] 前記絹焼成体に、触媒金属が担持された炭素材を含む触媒層が形成されていることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。
- [4] 前記触媒金属が、白金もしくは白金ルテニウムであることを特徴とする請求項2または3記載の燃料電池。
- [5] 前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすことを特徴とする請求項1、2または3項記載の燃料電池。
- [6] 前記絹焼成体に有害物質分解剤が担持されていることを特徴とする請求項1、2または3項記載の燃料電池。
- [7] 前記有害物質分解剤が金属フタロシアニン誘導体であることを特徴とする請求項6記載の燃料電池。
- [8] 絹素材を焼成して炭化した絹焼成体からなることを特徴とする燃料電池用電極材。
- [9] 前記絹焼成体に触媒金属が担持されていることを特徴とする請求項8記載の燃料電池用電極材。
- [10] 前記絹焼成体に、触媒金属が担持されたカーボン粉末を含む触媒層が形成されていることを特徴とする請求項8記載の燃料電池用電極材。
- [11] 前記触媒金属が、白金もしくは白金ルテニウムであることを特徴とする請求項9または10記載の燃料電池。
- [12] 前記絹焼成体は、布状をなす絹素材が焼成されることにより空隙を有するシート状をなすことを特徴とする請求項8、9または10項記載の燃料電池用電極材。
- [13] 前記絹焼成体が、絹素材が1000〜3000℃の高温で焼成されたものであることを特

徴とする請求項8、9または10項記載の燃料電池用電極材。

- [14] 前記絹焼成体が賦活処理されて表面に多数の微細ホールが形成されていることを特徴とする請求項8、9または10項記載の燃料電池用電極材。

- [15] 不活性ガス雰囲気中で、絹素材を複数段の焼成工程で焼成し、炭化する絹焼成体からなる燃料電池用電極材の製造方法であって、

前記絹焼成体の製造における前記各段の焼成工程において、

各焼成温度まで、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、該焼成温度で数時間保持して焼成し、

焼成後常温まで冷却し、

次段の焼成工程では前段の焼成工程よりも高い焼成温度で焼成することを特徴とする燃料電池用電極材の製造方法。

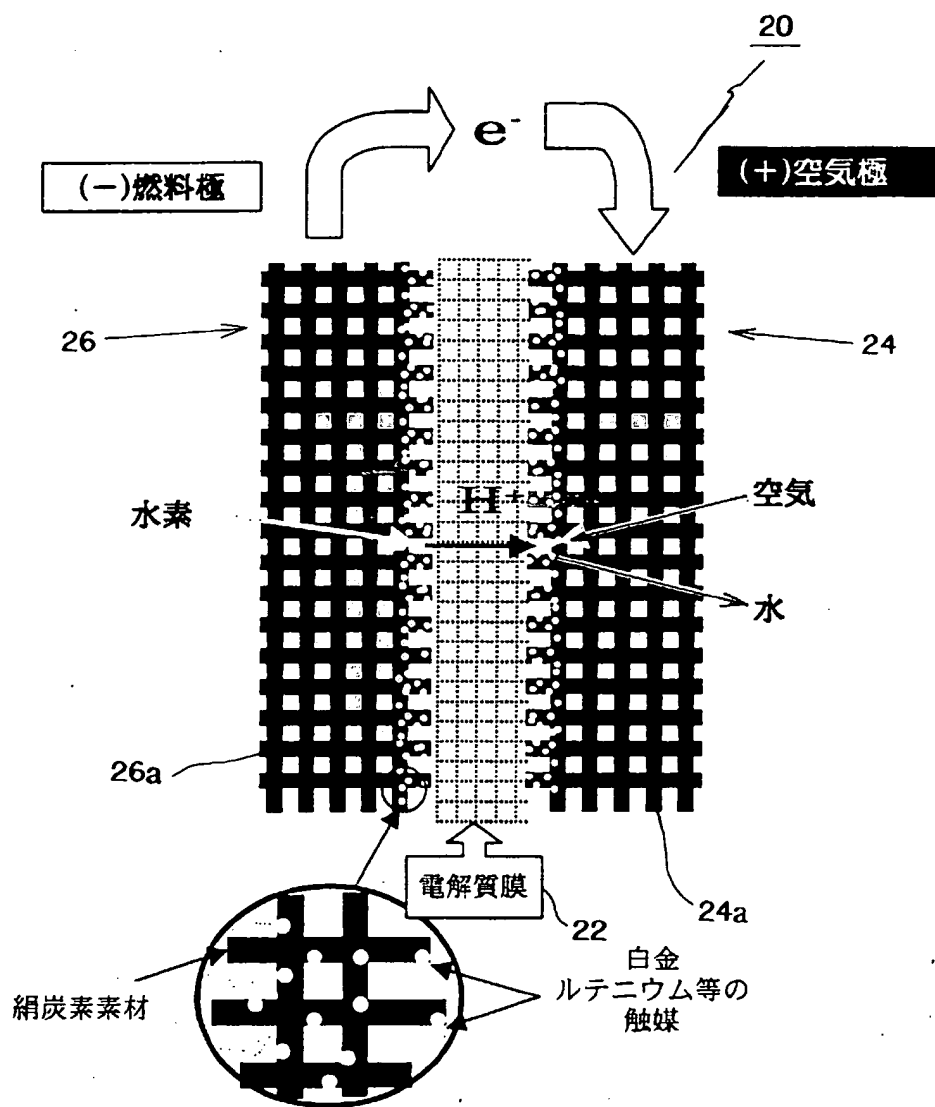
- [16] 最終段の焼成温度を1000～3000℃の温度範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項15記載の燃料電池用電極材の製造方法。

- [17] 絹焼成体に触媒金属を担持する工程を含むことを特徴とする請求項15または16記載の燃料電池用電極材の製造方法。

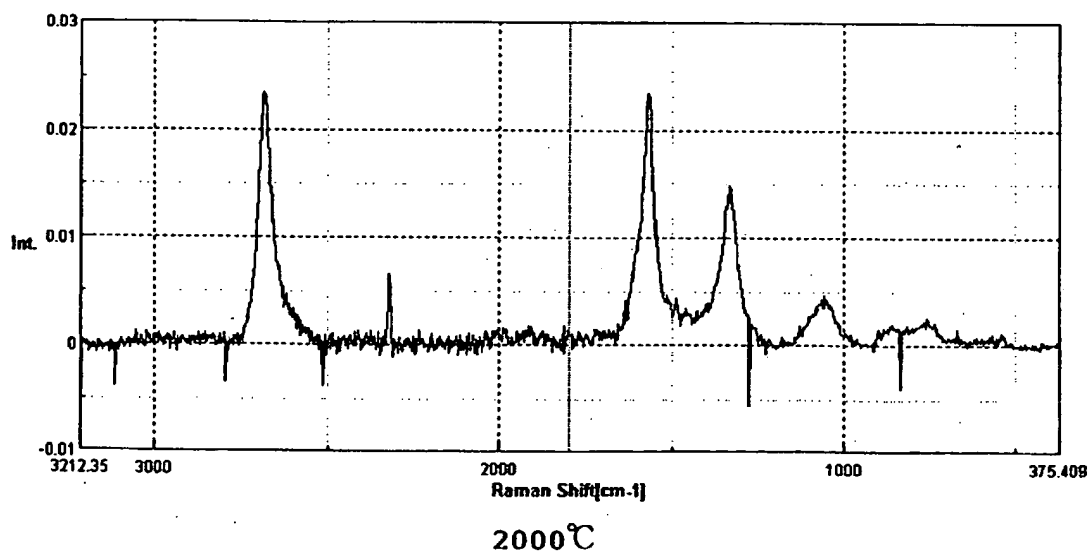
- [18] 単糸等よりなる布状をなす絹素材を焼成することを特徴とする請求項15または16記載の燃料電池用電極材の製造方法。

- [19] 二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理する工程を含むことを特徴とする請求項15または16記載の燃料電池用電極材の製造方法。

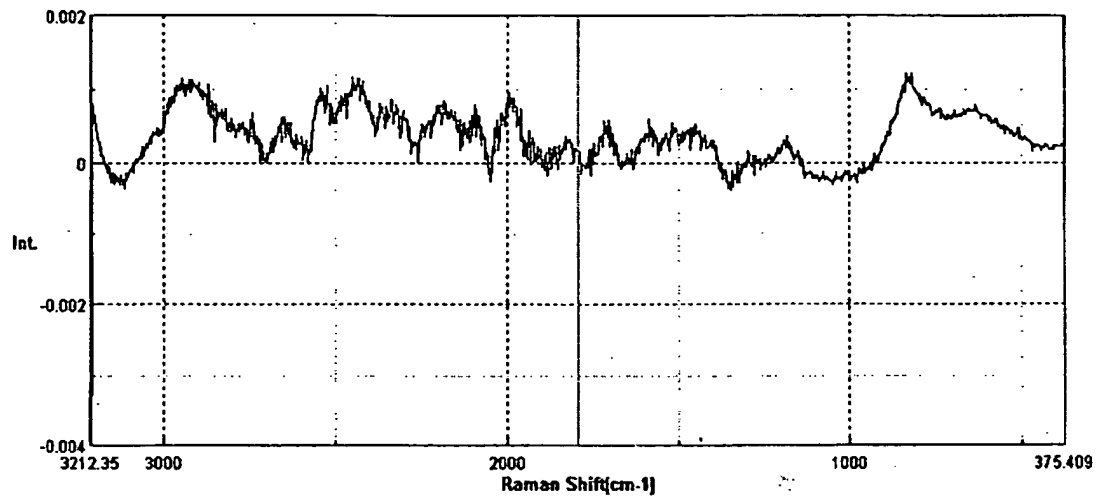
[図1]



[図2]

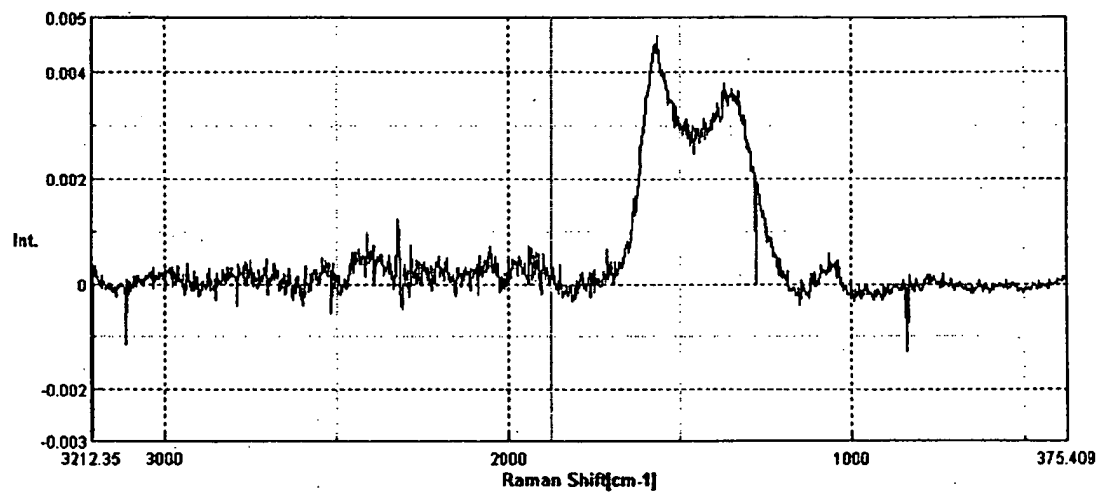


[図3]



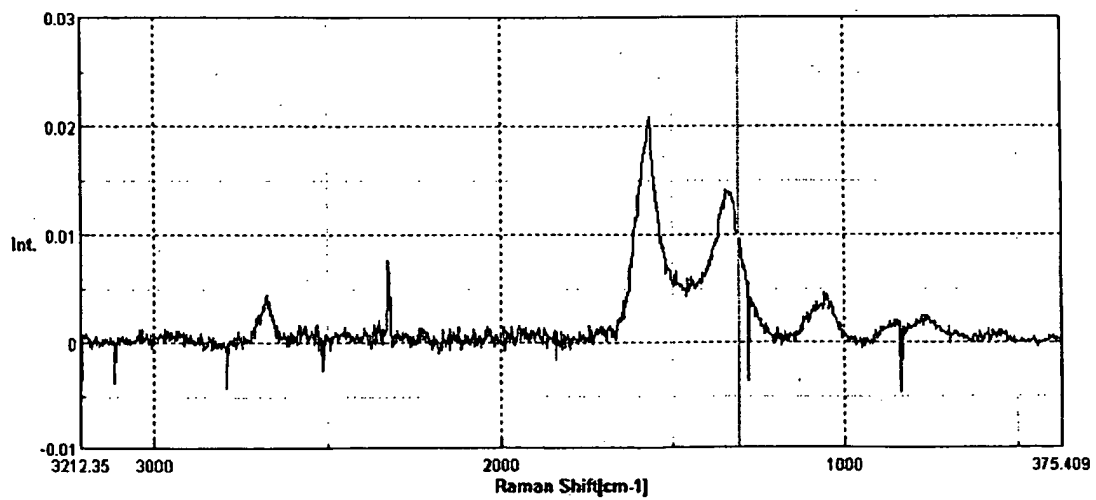
700°C

[図4]



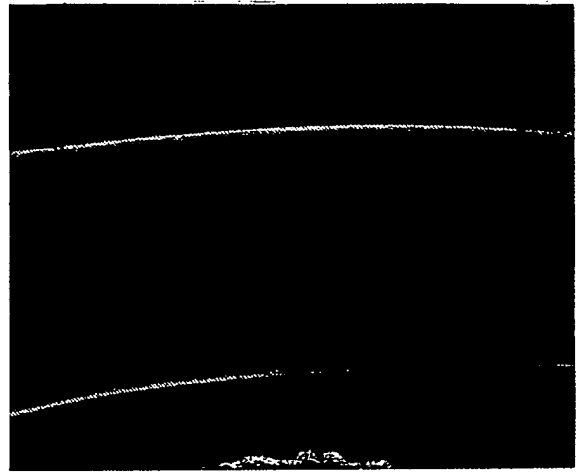
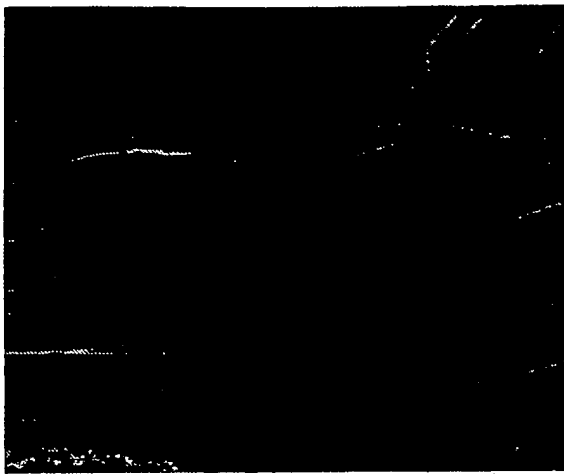
1000°C

[図5]



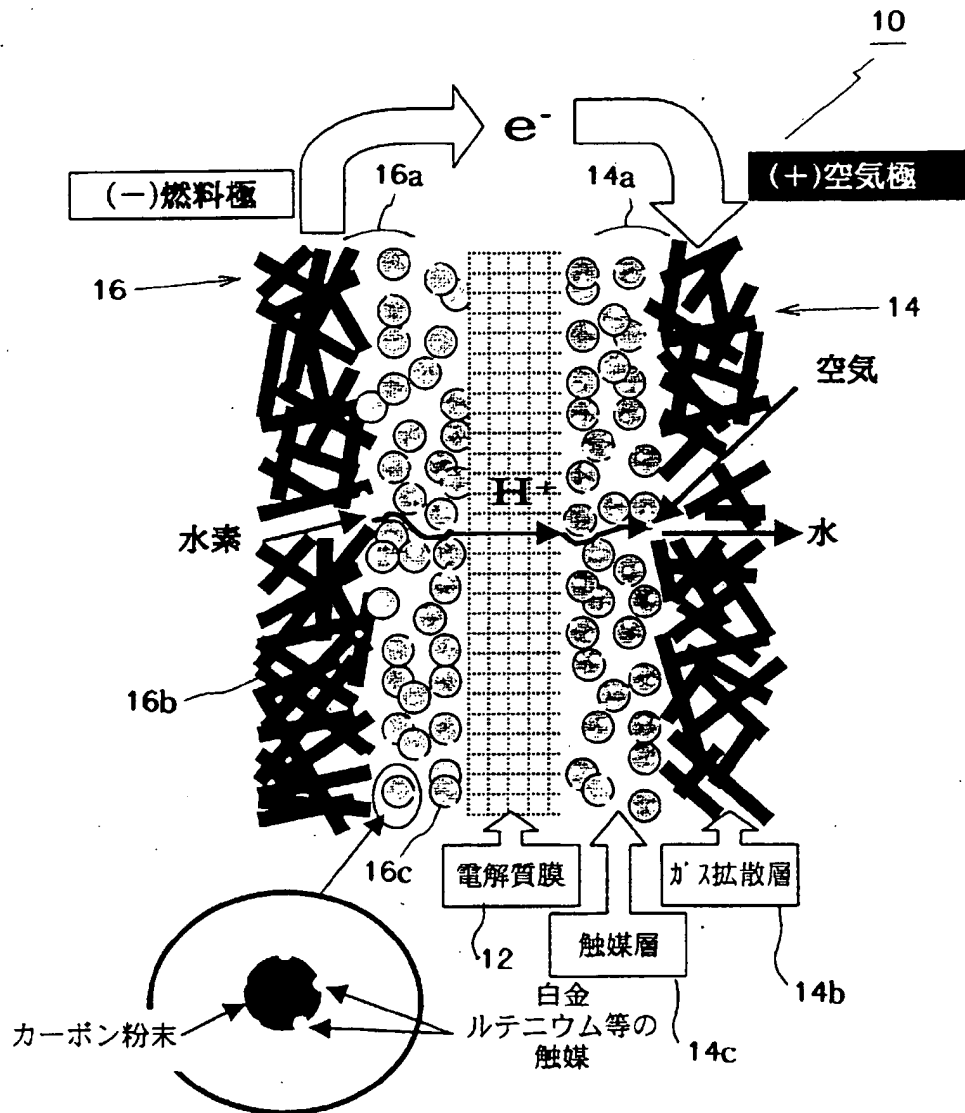
1400°C

[図6]



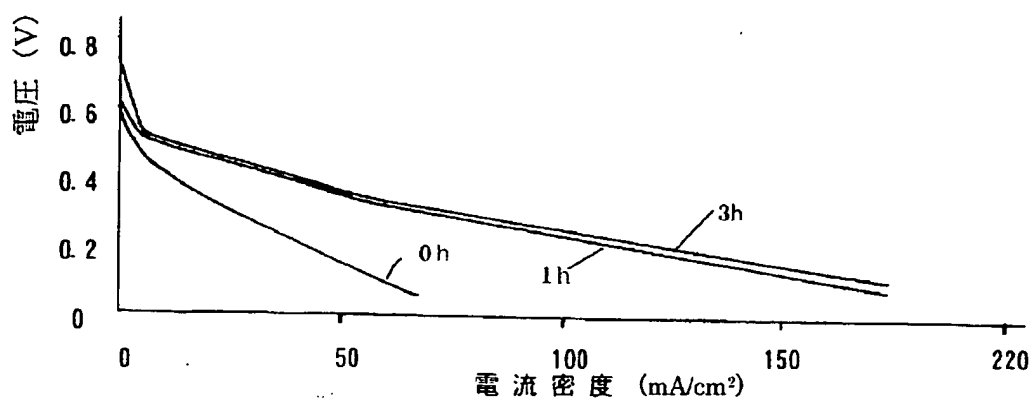
FE-SEM 2000°C

[図7]



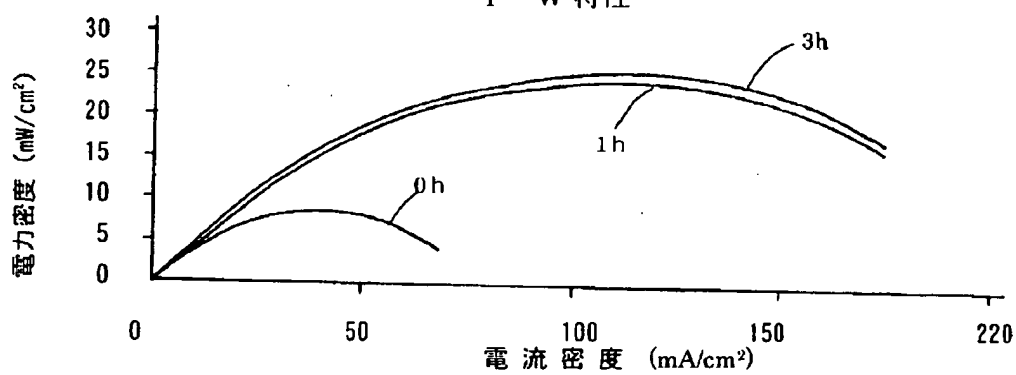
[図8]

I - V特性



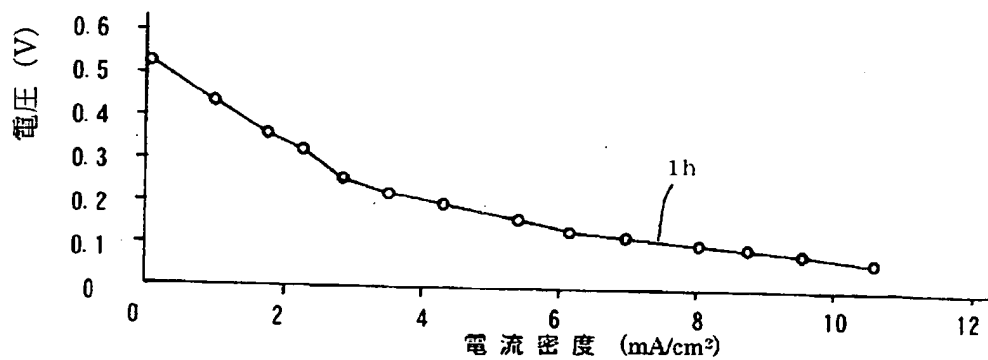
[図9]

I - W特性



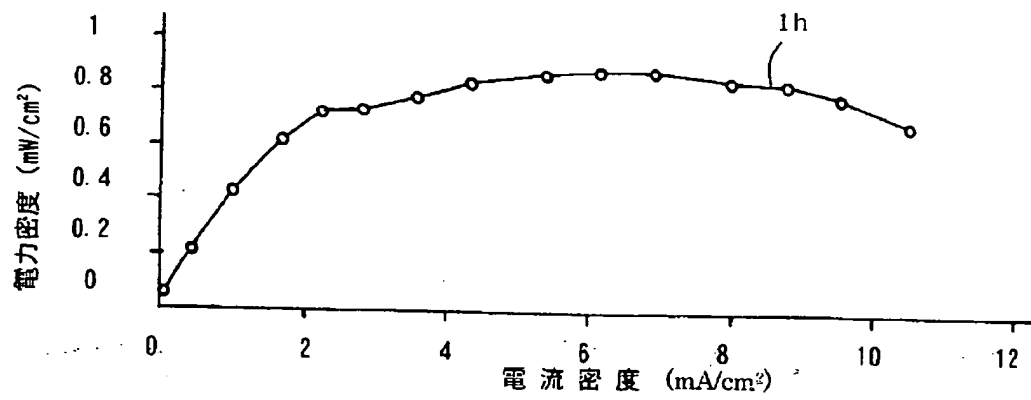
[図10]

I - V特性



[図11]

I - W 特性



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/96, 4/86, 4/88, 4/92, 8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/96, 4/86, 4/88, 4/92, 8/02, 8/10, C01B31/02, D03D15/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 00/49213 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 24 August, 2000 (24.08.00), Page 6, lines 25 to 27; page 9, lines 13 to 16; page 10, lines 17 to 19; page 11, line 10 to page 13, line 13; Figs. 1, 2 & EP 1162296 A1	1-5, 8-14 6, 7 15-19
A	JP 2003-168446 A (Toyota Motor Corp.), 13 June, 2003 (13.06.03), Par. Nos. [0071] to [0082]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8, 9, 11-14
A	JP 2002-534773 A (Messier-Bugatti), 15 October, 2002 (15.10.02), Claim 5; Par. Nos. [0019], [0043], [0048], [0069] to [0070] & WO 00/41251 A2 & US 6444347 B1	1, 2, 4, 5, 8, 9, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 October, 2004 (12.10.04)Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-109614 A (Nippon Steel Corp.), 11 April, 2003 (11.04.03), Par. Nos. [0020] to [0023], [0027] to [0033]; table 1 (Family: none)	6, 7
A	JP 2003-192439 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. Nos. [0049] to [0052] (Family: none)	15
E, A	JP 2004-214071 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Par. Nos. [0022], [0044] (Family: none)	15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/96, 4/86, 4/88, 4/92, 8/02, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/96, 4/86, 4/88, 4/92, 8/02, 8/10
C01B31/02
D03D15/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	WO 00/49213 A1 (昭和電工株式会社) 2000.08.24, 第6頁第25-27行, 第9頁第13-16行, 第10頁第17-19行, 第11頁第10行-第13頁13行, 図1, 図2 & EP 1162296 A1	1-5, 8-14 6, 7 15-19
A	JP 2003-168446 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.06.13, 段落0071-0082, 図1, 図2 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8, 9, 11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4 X

9 3 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 6721

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-534773 A (メシェーブガッティ) 2002. 10. 15, 請求項5, 段落0019, 段落0043, 段落0048, 段落0069-0070 & WO 00/41251 A2 & US 6444347 B1	1, 2, 4, 5, 8, 9, 11-14
Y	JP 2003-109614 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 04. 11, 段落0020-0023, 段落0027-0033, 表1 (ファミリーなし)	6, 7
A	JP 2003-192439 A (日立化成工業株式会社) 2003. 07. 09, 段落0049-0052 (ファミリーなし)	15
EA	JP 2004-214071 A (日本バイリーン株式会社) 2004. 07. 29, 段落0022, 段落0044 (ファミリーなし)	15